

51

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl.:

B 01 d  
C 10 k

DEUTSCHES PATENTAMT



Deutsche Kl.:

12<sup>e</sup> 3/03  
26 d. 9/01

52

Behördenstempel

10

11

21

22

43

# Offenlegungsschrift 1904 428

Aktenzeichen: P 19 04 428.1

Anmeldetag: 30. Januar 1969

Offenlegungstag: 13. August 1970

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung:

Verfahren zur Entfernung von sauren Bestandteilen aus Gasen

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder:

Badische Anilin & Soda-Fabrik AG, 6700 Ludwigshafen

Vertreter: —

72

Als Erfinder benannt:

Bartholomé, Dr. Ernst, 6900 Heidelberg;  
Schmidt, Dr. Hans Wilhelm, 6800 Mannheim;  
Friebe, Dr. Jürgen, 6706 Wachenheim

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

Unser Zeichen: O.Z. 26 002 Gr/GP

6700 Ludwigshafen, 29.1.1969

Verfahren zur Entfernung von sauren Bestandteilen aus Gasen

Es ist bekannt, Kohlendioxid aus Gasgemischen, z.B. aus Synthesegas oder anderen kohlendioxidhaltigen Gasen, mit wässrigen Alkanolaminlösungen unter Druck auszuwaschen.

In zunehmendem Maße fallen heute Synthesegase an, die neben  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$  auch COS enthalten. Besonders bei der Herstellung von Synthesegasen aus schweren Heizölen durch partielle Oxydation erhält man Gase, die 5 bis 10 Vol.-%  $\text{CO}_2$ , 0 bis 0,5 Vol.-%  $\text{H}_2\text{S}$  und 0 bis 500 Vol.-ppm COS enthalten. Besonders die schwefelhaltigen sauren Bestandteile müssen nahezu vollständig, d.h. bis auf etwa 3 ppm insgesamt, ausgewaschen werden.

Es ist beispielsweise ein Verfahren bekannt, bei dem man als Lösungsmittel für die Entfernung von COS und  $\text{H}_2\text{S}$  neben  $\text{CO}_2$  eine wässrige Lösung von Aminen aus der Gruppe der sekundären Amine und der Morpholine verwendet. Der Nachteil dieses Verfahrens, bei dem eine wässrige Lösung von 0,5 bis 8 mol/l eines sekundären Amins verwendet wird, besteht insbesondere bei der Verwendung von Monomethylmonoäthanolamin darin, daß wegen des hohen Dampfdrucks dieses Amins Verluste des Amins sowohl bei Absorption wie vor allem bei der Desorption durch zusätzliche Nachwäschen mit Wasser verhindert werden müssen, wodurch das Verfahren technisch aufwendiger wird. Zum anderen ist für die Regeneration der Lösung der sekundären Amine eine besonders große Wärmemenge zuzuführen.

Es wurde nun gefunden, daß man aus Gasen, die neben Kohlendioxid Schwefelwasserstoff und Kohlenoxysulfid enthalten, die sauren Bestandteile durch Absorption in einer wässrigen Lösung von Aminen nahezu vollständig entfernen kann, wenn man als Absorptionsflüssigkeit eine wässrige Lösung verwendet, die 2,5 bis 4,5 mol/l Methyldiäthanolamin und 0,1 bis 0,4 mol/l Monomethylmonoäthanolamin enthält.

Nach der erfindungsgemäßen Arbeitsweise kann man mit verhältnismäßig kleiner Umlaufmenge des Lösungsmittels und kleinem Wärmeverbrauch hohe Endreinheiten erreichen. Gegenüber den Verfahren, die zur Auswaschung der sauren Anteile wässrige Lösungen mit sekundären Aminen allgemein verwenden, ergibt sich eine erhebliche Wärmeeinsparung.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann bei normalem oder erhöhtem Druck, vorteilhaft bei 20 bis 100 at, entweder einstufig oder zweistufig, je nach erforderlicher Endreinheit und zulässigem Wärmeverbrauch ausgeführt werden. Beim einstufigen Verfahren wird in einer Kolonne, die entweder mit Füllkörpern oder mit Austauschböden ausgestattet ist, das Kohlendioxid, Schwefelwasserstoff und Kohlenoxysulfid enthaltende Gas im Gegenströmer mit einer wässrigen Lösung von 2,5 bis 4,5 mol/l Methyldiäthanolamin und 0,1 bis 0,4 mol/l Monomethylmonoäthanolamin, die zweckmäßig mit etwa 70 bis 90°C auf den Kopf des Absorbers aufgegeben wird und im Sumpf eine Temperatur bis 110°C erreicht, von den sauren Bestandteilen des Gases befreit. Das beladene Lösungsmittel kann, z.B. über eine Entspannungsturbine in einer oder mehreren Stufen entspannt und dann in einer mit Füllkörpern oder Böden ausgestatteten Desorptionskolonne, die indirekt oder auch teilweise direkt geheizt wird, weitgehend regeneriert werden. Das zur Desorptionskolonne zulaufende Lösungsmittel kann man in einem Gegenstromwärmetauscher durch das ablaufende Lösungsmittel aufheizen. Im allgemeinen wird jedoch wegen der hohen Temperatur in der Absorptionsstufe dieser Wärmetauscher entfallen können. Das Lösungsmittel wird dann über einen Kühler, der die erwünschte Kopftemperatur des Absorbers einstellt, mit einer Pumpe auf den Kopf des Absorbers gegeben.

Eine andere Durchführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß man einen Teil des Lösungsmittels mit einer tieferen Temperatur auf den Kopf des Absorbers aufgibt und den Rest mit einer höheren Temperatur an einer tieferen Stelle des Absorbers zuführt. Hierbei ist die benötigte Austauschfläche größer, aber die erreichbare Endreinheit höher. Bei der zweistufigen Verfahrensweise wird nach der Endentspannung der größte Teil des Lösungsmittels an einer mittleren Stelle des Absorptionsturmes aufgegeben und der kleinere Teil wie bei der einstufigen Arbeitsweise im Desorber regeneriert und auf den

1904428

Kopf des Absorbers gepumpt.

Die erforderliche Lösungsmittelmenge bzw. den Lösungsmittelumlauf kann man weiter reduzieren, wenn man das Lösungsmittel vor der Entspannung aufheizt. Eine entsprechende Wärmemenge muß dann allerdings vor der Rückführung zum Absorber wieder abgeführt werden.

Besonders vorteilhaft ist die Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens bei der Reinigung von Gasen, die neben dem Gehalt an Schwefelwasserstoff und Kohlenoxysulfid unter einem hohen Partialdruck von Kohlendioxid stehen, z.B. Gase, wie sie bei der partiellen Oxydation von Rohöl (autotherme Druckspaltung) erhalten werden.

#### Beispiel

In der Abbildung ist ein Schema für die einstufige Verfahrensweise angegeben. Über dem Sumpf des mit Füllkörpern gefüllten Absorbers 3 werden über Leitung 160 000 Nm<sup>3</sup>/h eines Synthesegases eingeleitet und im Gegenstrom mit einer wässrigen Lösung, die 3,25 mol/l Methyldiäthanolamin und 0,25 mol/l Monomethylmonoäthanolamin enthält, gewaschen. Das Synthesegas steht unter einem Druck von 40 at und enthält 5,80 Vol.-% Kohlendioxid, 0,28 Vol.-% Schwefelkohlenstoff, 0,02 Vol.-% Kohlenoxysulfid, 47,42 Vol.-% Wasserstoff, 45,27 Vol.-% Kohlenmonoxid, 0,62 Vol.-% Stickstoff und 0,59 Vol.-% Methan. Am Kopf des Absorbers tritt das Gas mit 0,01 Vol.-% Kohlendioxid, 0,0002 Vol.-% Schwefelwasserstoff und 0,0001 Vol.-% Kohlenoxysulfid über Leitung 2 aus. Das mit einer Temperatur von 85°C durch Leitung 4 ablaufende beladene Lösungsmittel in einer Menge von 150 m<sup>3</sup>/h wird in den Behältern 5, der mit Füllkörpern gefüllt ist, auf 1,1 at entspannt. In diesen Behälter werden außerdem die aus der Desorptionskolonne 15 austretenden Brüden über Leitung 6 eingespeist. Die gesamte aus dem Synthesegas entfernte Menge an Kohlendioxid und Schwefelwasserstoff und das bis dahin noch nicht hydrolysierte Kohlenoxysulfid tritt wasserdampfsättigt aus Leitung 7 aus, wird im Kühler 8 abgekühlt und über Leitung 9 abgegeben. Das anfallende Kondensat wird über Leitung 10 in Leitung 12 gegeben. Der aus Leitung 11 mit einer Temperatur von 83°C abfließende Lösungsmittelstrom wird über Leitung 12 zu Pumpe 13

009833/1125

BAD ORIGINAL


1904428

und über Leitung 14 auf den Kopf des Desorbers 15, der bei einem Druck von 1,2 at arbeitet, geleitet. Die benötigte Wärmemenge von  $5,0 \times 10^6$  kcal/h wird durch den Aufkocher 16 dem System zugeführt. Das regenerierte Lösungsmittel fließt über Leitung 17 zur Pumpe 18 und wird von dort über Leitung 19 und den Kühler 20 mit einer Temperatur von  $70^{\circ}\text{C}$  auf den Kopf des Absorbers 3 gepumpt.

009833/1125

Patentanspruch

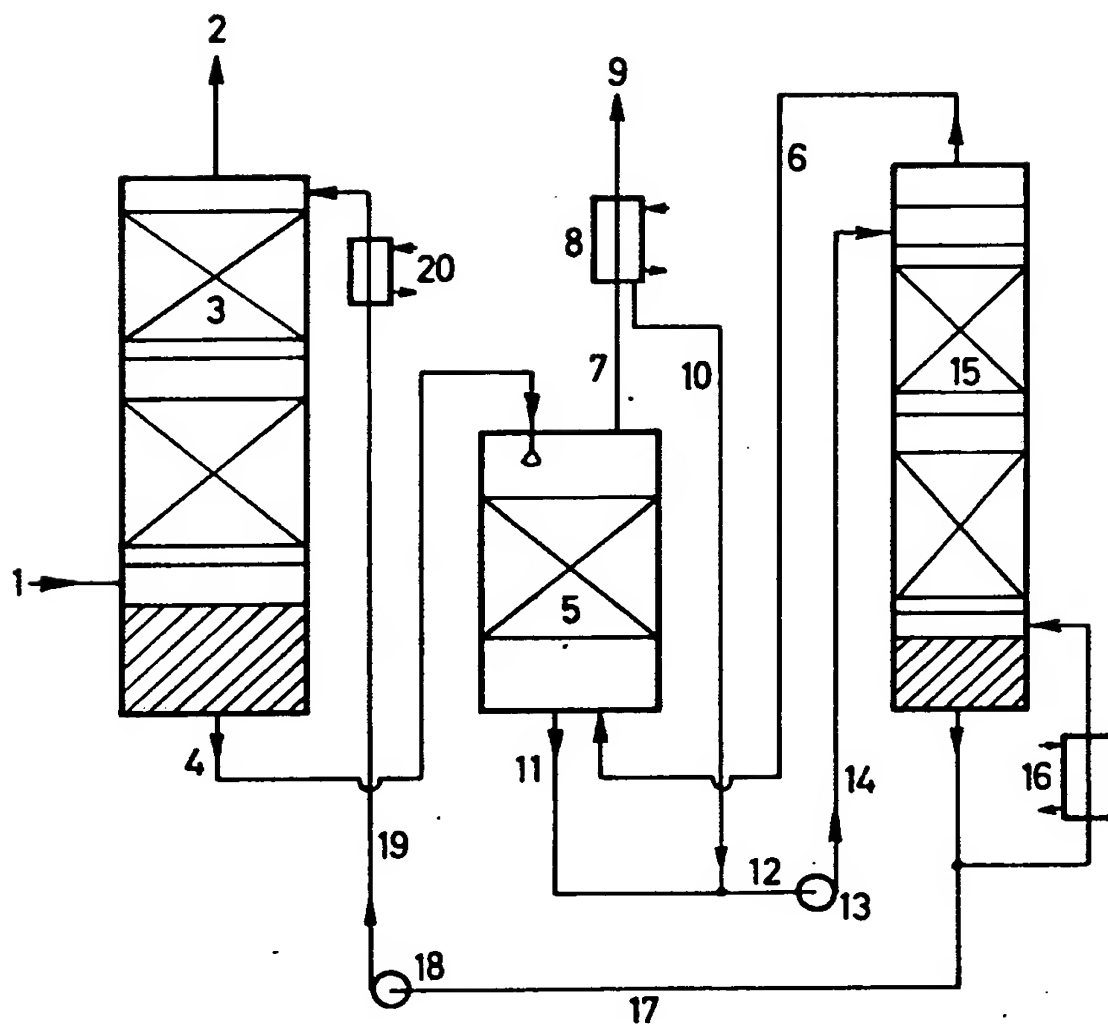
Verfahren zur Entfernung von sauren Bestandteilen, wie Kohlendioxid und/oder Schwefelwasserstoff und/oder Kohlenoxysulfid aus Gasen, durch Absorption in einer wässrigen Lösung von Aminen, dadurch gekennzeichnet, daß man als Absorptionsflüssigkeit eine wässrige Lösung verwendet, die 2,5 bis 4,5 mol/l Methyldiäthanolamin und 0,1 bis 0,4 mol/l Monomethylmonoäthanolamin enthält.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG 

Zeichn.

Le 6 rs it

7



009833 / 1125